

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-290773

(43) 公開日 平成6年(1994)10月18日

(51) Int. Cl. ⁵ 識別記号 F I
H01M 4/02 D
10/40 Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-96799

(22) 出願日 平成5年(1993)3月30日

(71) 出願人 000004260

日本電装株式会社

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72) 発明者 鈴木 克彦

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内

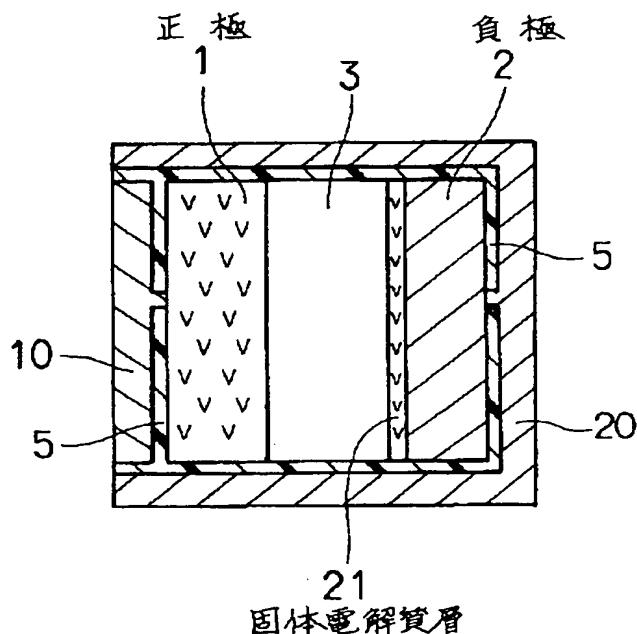
(74) 代理人 弁理士 高橋 祥泰

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【目的】 デンドライトの生成を抑制でき、内部抵抗が低く、高い電池電圧を有し、かつ充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池の提供。

【構成】 正極1と、リチウム金属よりなる負極2と、非水電解液3とよりなるリチウム二次電池において、負極はその表面にリチウムイオン導伝層を有する。リチウムイオン導伝層としては、固体電解質層21、或いは非晶質層、微細結晶粒層、異種元素拡散層のいずれかよりなる。上記固体電解質層21は、例えばLiと、P、S、Cl、I、Fe、Mn、Mgのグループから選択される1種以上の第1添加元素とからなる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極と、リチウム金属よりなる負極と、両者の間に配置した非水電解液とからなるリチウム二次電池において、上記負極は、その表面に、固体電解質層、非晶質層、微細結晶粒層、又は異種元素拡散層のいずれかよりなるリチウムイオン導伝層を有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】 請求項 1 において、上記固体電解質層は、Li と、P、S、Cl、I、Fe、Mn、Mg のグループから選択される一種以上の第 1 添加元素とからなることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 3】 請求項 1 において、上記固体電解質層は、Li と、O と、P、Si、V、As、Ge、Ti のグループから選択される 1 種以上の第 2 添加元素とからなることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 4】 請求項 1 において、上記非晶質層は、リチウム金属の非晶質体であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 5】 請求項 1 において、上記異種元素拡散層は、負極の表面に対して、P、B、N、F から選ばれる一種以上の第 3 添加元素が注入され、これらが熱処理により拡散されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、充放電サイクル特性に優れた、リチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来技術】 リチウム二次電池は、正極として例えば Li、MnO₂ を用い、負極としてリチウム金属を用い、両者の間に非水電解液を介在させて構成されている。そして、充電時には、正極活性物質からリチウムイオンが非水電解液を通して負極のリチウム金属に析出する。

【0003】 ところで、負極に用いるリチウム金属は、充放電を繰り返す間に、充電時にその表面にデンドライトが生成する。そのため、充放電サイクル特性が低下してしまう。このデンドライト状リチウムの生成は、負極におけるリチウム金属の結晶粒界等による表面エネルギーの不均一性により生ずる。そこで、この問題を解決するため、負極の表面に、Li などからなるリチウム合金被膜を形成することが提案されている（例えば、特開昭 53-75434、特開昭 63-178449）。

【0004】

【解決しようとする課題】 しかしながら、上記の負極においては、これを上記のごとく合金化すると、正極との電位差が小さくなり、電池電圧の低下を生ずる。そのため、リチウム二次電池を高い電圧で使用することができない。

【0005】 また、高電圧で使用できないため、リチウム二次電池の体積エネルギーが悪くなる。本発明はかか

る従来の問題点に鑑み、デンドライトの生成を抑制でき、内部抵抗が低く、高い電池電圧を有し、かつ充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供しようとするものである。

【0006】

【課題の解決手段】 本発明は、正極と、リチウム金属よりなる負極と、両者の間に配置した非水電解液とからなるリチウム二次電池において、上記負極は、その表面に、固体電解質層、非晶質層、微細結晶粒層、又は異種元素拡散層のいずれかよりなるリチウムイオン導伝層を有することを特徴とするリチウム二次電池にある。

【0007】 本発明において、最も注目すべきことは、負極がその表面に上記リチウムイオン導伝層を有することである。上記リチウムイオン導伝層は、負極の表面において非水電解液と対面する部分に形成されている。該リチウムイオン導伝層は、上記固体電解質層のごとく、負極の表面に被膜状態に形成するものと、非晶質層、微細結晶粒層及び異種元素拡散層のごとく負極の表面自体に形成するものがある。

【0008】 上記固体電解質層は、負極であるリチウム金属の表面に、P、S、-Li、S-LiI などの、固体電解質層の被膜を形成させることにより設ける。即ち、上記固体電解質層は、Li（リチウム）と、P（リン）、S（イオウ）、Cl（塩素）、I（ヨウ素）、Fe（鉄）、Mn（マンガン）、Mg（マグネシウム）のグループから選択される一種以上の第 1 添加元素とより形成する。この場合には、ガラス質の固体電解質層が形成される。

【0009】 また、上記固体電解質層は、Li と、O（塩素）と、P、Si（珪素）、V（バナジウム）、As（ヒ素）、Ge（ゲルマニウム）、Ti（チタン）のグループから選択される 1 種以上の第 2 添加元素とより形成する場合もある。この場合には、セラミック質の固体電解質層が形成される。上記 2 種類の固体電解質層の形成に当たっては、例えば、P、S、-Li、S-LiI の非晶質体を、或いは Li、PO₄ と Li、SiO₂ とを用い、これをリチウム金属の表面にスパッタリングする。

【0010】 次に、上記非晶質層は、リチウム金属の非晶質体（アモルファス）である。上記非晶質層は、リチウム金属の表面に対して、例えば P、B などを注入することによって形成できる。即ち、この P 等の注入によって、リチウム金属における結晶粒界を破壊し、非晶質体とする。

【0011】 次に、上記微細結晶粒層は、リチウム金属の表面を微細な結晶粒の状態となしたものである。このような微細結晶粒層は、例えば溶融したリチウム金属を、低温状態にある集電体上に注湯して、キャストニングすることにより得られる。この方法によれば、内部まで微細化したリチウム金属の負極が作製できる。

【0012】次に、上記異種元素拡散層は、リチウム金属の表面に、下記の第3添加元素を拡散させた構造を有する。即ち、上記異種元素拡散層は、負極の表面に対して、P、B（ホウ素）、N（窒素）、F（フッ素）から選ばれる一種以上の第3添加元素が注入され、これらが熱処理により拡散されて、形成されている。

【0013】この場合には、注入された上記第3添加元素である異種金属が、熱処理によってリチウム金属の欠陥部分に、拡散移動する（図3参照）。そのため、エネルギーの高いリチウム金属の欠陥部分が、上記第3添加元素によって埋められ、その表面エネルギーが均一化される。

【0014】また、上記のリチウムイオン導伝層は、いずれも、0.1～3 μ mの厚みとすることが好ましい。0.1 μ m未満ではデンドライトの抑制効果が少なく、一方3 μ mを越えると負極内へのリチウムイオンの伝導が低下するおそれがある。また、上記正極としては、Li、MnO₂などの、リチウムを吸蔵又は放出しうる金属化合物を用いる。また、非水電解液としては、PC（プロピレンカーボネート）にLiClを添加したものを用いる。

【0015】

【作用及び効果】本発明のリチウム二次電池においては、負極であるリチウム金属の表面に上記リチウムイオン導伝層を設けている。そして、上記リチウムイオン導伝層は、リチウム二次電池の充電時に正極活物質からリチウムイオンが非水電解液を通して負極のリチウム金属に析出する際、上記リチウムイオンが部分的に集中することを防止する。

【0016】そのため、リチウムは負極表面にほぼ均一に析出する。すなわち、上記リチウムイオン導伝層は、負極の表面エネルギーを均一化又は分散化する機能を有すると考えられる。そのため、充電時における、負極の表面へのデンドライトの生成が抑制される。

【0017】また、リチウムイオン導伝層は、負極の表面上又は負極の添加元素層内に薄い層として密着形成されている。そのため、正極と負極との間に非水電解液及びセパレータが入っていても、正極と負極間においては高いイオン導伝性を示す。それ故、電池の内部抵抗が低く、また、ショート的安全性も確保できる。

【0018】また、前記従来例のごとく、負極活物質であるリチウム金属を合金化していないため、電池電圧も低下しない。そのため、高い電池電圧を有し、充放電サイクル特性にも優れている。したがって、本発明によれば、内部抵抗が低く、デンドライトの生成を抑制でき、内部抵抗が低く、高い電池電圧を有し、かつ充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供することができる。

【0019】

【実施例】

実施例 1

本発明の実施例にかかるリチウム二次電池につき図1を用いて説明する。まず、上記リチウム二次電池は、図1に示すごとく、正極1と、リチウム金属よりなる負極2と両者の間に配置した非水電解液3とからなる。上記負極2は、その表面にリチウムイオン導伝層としての固体電解質層21を有している。

【0020】そして、同図に示すごとく、正極1、負極2、非水電解液3は、ボックス状の絶縁体5の中に収容されている。そして、該絶縁体5の周囲にはステンレス鋼製ケースの負極端子20がカバーしてある。また、負極端子20は負極2と接続され、一方正極端子10は正極1と接続されている。上記の固体電解質層21は、P、S、-Li-S-Li-Iからなるガラス層の被膜である。

【0021】以下、本例のリチウム二次電池につき、固体電解質層21の作製法と共に説明する。即ち、まず負極用のリチウム金属を準備し、その表面の酸化物被膜を除去するために、アルゴンイオンを用いて、スパッタ法による表面エッチングを行なった。その後、このリチウム金属を集電体上にセットした。

【0022】一方、固体電解質層形成用材料としてのターゲットには、前記第1添加元素を含むP、S、-Li-S-Li-Iの非晶質物をセットした。次に、常温において、1mA/cm²、3時間のスパッタリング処理を行なった。これにより、負極の表面にP、S、-Li-S-Li-Iの被膜、即ち固体電解質層が形成された。その厚みは約1 μ mであった。

【0023】リチウム二次電池を構成するに当たっては、上記固体電解質層を形成した負極2を用い、正極1としてLi、MnO₂を用いた。非水電解液としては、PC（プロピレンカーボネート）にLiCl 1mol/lを添加したものを用いた。

【0024】次に、上記リチウム二次電池について、1mA/cm²の電流、4.1～2.0V（ボルト）の電圧において、充放電を繰り返した。一方、比較のために、上記固体電解質層を形成していない負極を用い、他は同様にして比較用のリチウム二次電池を構成し、上記充放電繰り返しを行なった。

【0025】そして、充放電100サイクルの時点で電池容量を測定した。その結果、後者の比較リチウム二次電池は当初の約50%の電池容量しか示さなかった。また、その負極の表面にはデンドライトが多量に生成していた。これに対し、前者の本発明にかかるリチウム二次電池は、当初の約70%の電池容量を示した。また、このリチウム二次電池は負極の表面に殆どデンドライトが生成していなかった。

【0026】上記のごとく、本発明のリチウム二次電池が優れた充放電サイクル特性を示す理由は、負極へのデンドライトの生成が抑制されるためである。即ち、上記

固体電解質層によって、負極の表面エネルギーが均一化、分散されているため、充電時にリチウムイオンが負極の表面に部分的に集中することなく析出し、均一に拡散される。

【0027】そのため、リチウムイオンは、固体電解質層とリチウム金属の界面に、分散された状態で到達する。それ故、部分的なエネルギーの集中がなく、デンドライトの生成が抑制される。また、固体電解質層 21 は、前記のごとく、非常に薄い被膜であるため正極と負極間におけるイオン導伝性も高く、内部抵抗も低い。また、従来例のごとくリチウム金属を合金化していないため、本例のリチウム二次電池は、電池電圧も高い。

【0028】実施例 2

本例は、実施例 1 において、その固体電解質層の形成に当たり、上記ターゲットとして、前記第 2 添加元素を含む Li 、 PO_4 と Li 、 SiO_2 を用い、両者を同時に負極に対してスパッタリングし、被膜を形成したものである。そして、上記被膜の形成の後に、アルゴン雰囲気中において、 150°C 、10 時間加熱の熱処理を行ない、負極の表面に均一で厚み約 $1\ \mu\text{m}$ の固体電解質層を形成した。該固体電解質層は LiTiPO_4 の組成よりなるリチウムイオン導伝性セラミックスである。

【0029】次に、上記負極を用いリチウム二次電池を構成した。その他は、実施例 1 と同様である。上記リチウム二次電池につき、実施例 1 と同様の充放電サイクルテストを行なった。その結果、実施例 1 と同様に優れた充放電サイクル特性を示した。その他実施例 1 と同様の効果を得ることができる。

【0030】実施例 3

本例のリチウム二次電池は、リチウムイオン導伝層が非晶質層である負極を用いたものである。上記非晶質層は、リチウム金属の非晶質体である。上記非晶質層の形成に当たっては、まず負極としてのリチウム金属を準備する。次に、該負極の表面に対して、常温下、 $400\ \text{KeV}$ において、 P (リン) を $10^{18}/\text{cm}^2$ 注入した。

【0031】上記 P の注入により、リチウム金属の表面は、その結晶粒界が破壊され、非晶質層が形成された。非晶質層は、厚みが約 $1\ \mu\text{m}$ であった。上記負極を用いて、実施例 1 と同様にしてリチウム二次電池を構成した。その結果、充放電サイクル特性のバラツキもなく、実施例 1 のリチウム二次電池と同様の効果が得られた。

【0032】実施例 4

本例のリチウム二次電池は、リチウムイオン導伝層が微細結晶粒層である負極を用いたものである。上記微細結晶粒層を有する負極の作製に当たっては、まずアルゴン雰囲気中において、リチウム金属を加熱し、熔融した。次いで、その溶湯を、金型内に配置した集電体の上に注湯し、キャスト（鋳造）を行なった。

【0033】上記集電体は、約 -20°C の低温であつ

た。これにより、表面に微細結晶粒層を有する負極を作製した。上記微細結晶粒層は、上記キャスト時に急冷されたため、微細化形成されたものである。上記微細結晶粒層は、負極であるリチウム金属の表面が微細粒子の層を形成しているもので、その厚みは約 $50\ \mu\text{m}$ であった。

【0034】上記負極を用いて、実施例 1 と同様にリチウム二次電池を構成した。本例においても、実施例 1 と同様の効果を得ることができた。また、本例によれば、容易、確実に微細結晶粒層を形成することができ、またその微細結晶粒層は集電体に密着している。そのため、生産工程の簡略化ができる。更には、負極の表面に損傷を生じて、電池性能に悪影響がない。

【0035】実施例 5

本例のリチウム二次電池は、リチウムイオン導伝層が異種元素拡散層である負極を用いたものである。上記異種元素拡散層を形成するに当たっては、まずリチウム金属の負極を準備し、その表面に常温下、 $400\ \text{KeV}$ において、 P を $10^{18}/\text{cm}^2$ 注入した。次に、この負極をアルゴン雰囲気中において、 150°C 、3 時間熱処理し、上記 P をリチウム金属の欠陥部分へ拡散移行させた。

【0036】上記の注入、拡散につき、図 2 を用いて説明する。まず、図 2 (A) は、負極 2 の表面部分を示しており、そこには多くの亀裂状の欠陥部分 24 が見られる。この欠陥部分はエネルギーが高く、前記のごとく、デンドライトの生成の原因となる。そこで、上記負極 2 の表面部分に上記のごとく、第 3 の添加元素としての P (リン) 25 を注入する (図示略)。次いで、上記のごとく、これを熱処理する。

【0037】これにより、図 2 (B) に示すごとく、上記 P 25 が移行拡散し、上記欠陥部分 24 に入る。それ故、負極 2 の表面のエネルギーが均一化され、デンドライトの発生が抑制される。また、本例の上記負極を用いて、実施例 1 と同様にリチウム二次電池を構成し、同様に充放電サイクル特性の試験を行なった。その結果、実施例 1 と同様の優れた効果を得ることができた。

【図面の簡単な説明】

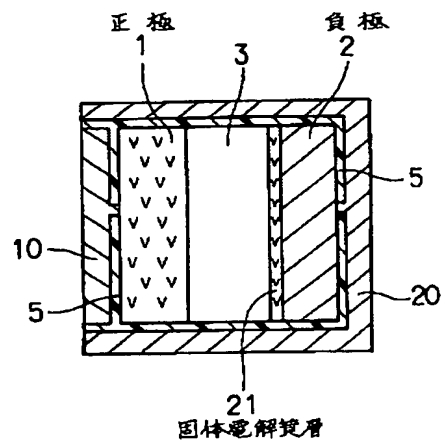
【図 1】実施例 1 のリチウム二次電池の断面図。

【図 2】実施例 5 における異種元素拡散層形成の説明図。

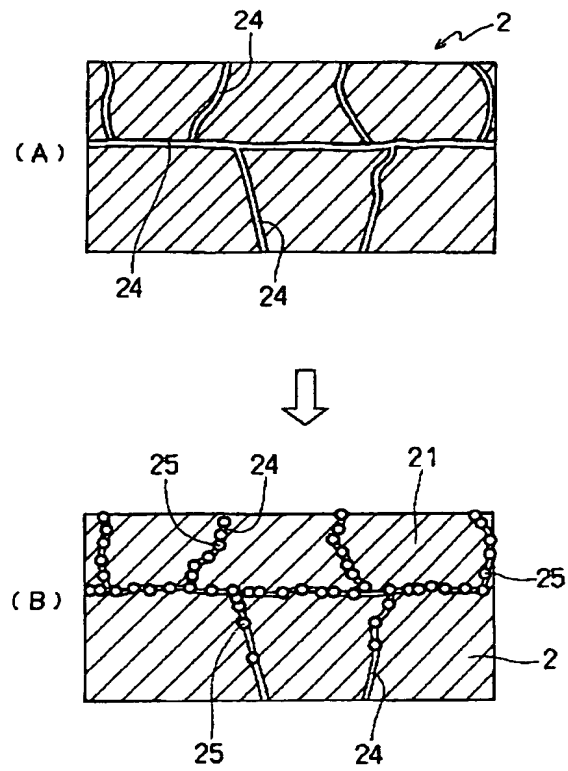
【符号の説明】

- 1 . . . 正極、
- 10 . . . 正極端子、
- 2 . . . 負極、
- 20 . . . 負極端子、
- 21 . . . 固体電解質層、
- 3 . . . 非水電解液、
- 5 . . . 絶縁体、

【図 1】



【図 2】





(19) JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06290773 A**

(43) Date of publication of application: **18.10.94**

(51) Int. Cl. **H01M 4/02**
H01M 10/40

(21) Application number: **05096799**

(71) Applicant: **NIPPONDENSO CO LTD**

(22) Date of filing: **30.03.93**

(72) Inventor: **SUZUKI KATSUHIKO**

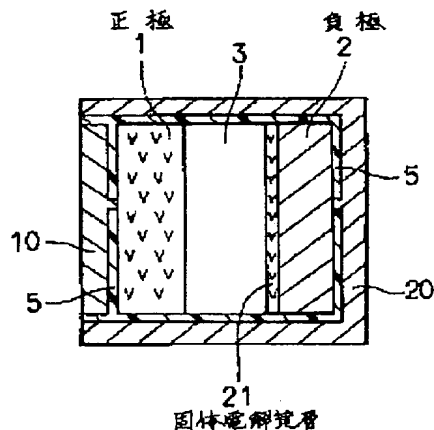
(54) **LITHIUM SECONDARY BATTERY**

(57) Abstract:

PURPOSE: To can be suppressed from its production to provide low internal resistance with high battery voltage further with an excellent charge/discharge cycle characteristic.

CONSTITUTION: In a lithium secondary battery comprising a positive pole 1, negative pole 2 formed of lithium metal and a nonaqueous electrolyte 3, the negative pole has a lithium ion conductive layer in the surface. As the lithium ion conductive layer, it consists of a solid electrolyte layer 21 or any of amorphous layer, refined crystal grain layer, dissimilar element diffusion layer. The solid electrolyte layer 21 consists of the first additional element of one kind or more selected from, for instance, Li and a group of P, S, Cl, I, Fe, Mn, Mg, to suppress dendrite from its production.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**